

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. — М.: Наука, 1972. — С. 42–46.
2. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Юдин А.Л., Звиденцова Н.С., Сергеева И.А., Колесников Л.В. Влияние условий синтеза и созревания на свойства и фотографические характеристики микрокристаллов AgBr // Журнал научной и прикладной фотографии. — 2002. — Т. 47. — № 4. — С. 11–17.
3. Sugimoto T. Stable Crystal Habits of General Tetradecehedral Microcrystals and Monodisperse AgBr Particles // J. of Coll. and Interface Science. — 1983. — V. 91. — № 1. — P. 51–58.
4. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Шапошникова Е.В., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Особенности созревания эмульсий с микрокристаллами октаэдрического габитуса // Журнал научной и прикладной фотографии. — 2000. — Т. 45. — № 3. — С. 17–22.

УДК 544.52

## ФОТОЛИЗ АЗИДА СВИНЦА В КОНТАКТЕ С ОКСИДОМ МЕДИ (I)

Э.П. Суровой, Л.Н. Бугерко, С.В. Расматова

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

E-mail: epsur@kemsu.ru

Установлено, что наряду с уменьшением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азид свинца, добавка оксида меди расширяет область спектральной чувствительности, а предварительная обработка светом ( $\lambda=365$  нм) увеличивает скорость фотолиза. В результате анализа результатов измерений вольтамперных характеристик, контактной разности потенциалов, контактной фото-ЭДС построена диаграмма энергетических зон и предложена модель фотолиза систем  $PbN_6(AM)-Cu_2O$ , включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения неравновесных носителей в контактном поле, формирование микрогетерогенных систем  $PbN_6(AM)-Pb$  (продукт фотолиза), а также образование конечных продуктов фотолиза.

Интенсивное развитие исследований гетерогенных систем светочувствительная соль — металл (полупроводник) с середины 70-х годов прошлого столетия стимулируется стремлением научного сообщества к разработке методов и средств более рационального использования тех ресурсов, которые еще остались на нашей планете [1, 2]. В качестве основных, можно выделить две основные причины интереса к исследованиям в указанной области. Во-первых, для обеспечения многих процессов используется свет солнечного диапазона, а в некоторых практически важных фотостимулированных реакциях утилизация подведенной энергии достигает нескольких десятков процентов. Во-вторых, важными прикладными направлениями исследований являются: разработка принципиально новых материалов для создания терморегулирующих и теплоотражающих покрытий, позволяющих экономить до 70 % тепловой энергии, пигментов в красящих составах, элементов полупроводниковых устройств и др., для записи, хранения и преобразования информации передаваемой тепловым, оптическим, механическим и другим путем [1–7].

Изучение темновых и фотопроцессов в гетеросистемах на основе азид свинца [3, 8–12], один из компонентов которых — азид свинца, сочетая достоинства модельных соединений (имеет относительно несложный состав и структуру, простой состав конечных продуктов фоторазложения, обладает достаточной фоточувствительностью и значительным внутренним фотоэффектом), используется в технике — актуально как в научном, так и практическом отношении.

В настоящем сообщении приведены результаты работы, направленной на исследование влияния добавки оксида меди (I) на кинетические и спектральные закономерности фотолиза азид свинца при давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  Па и на выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения добавкой  $Cu_2O$  фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азид свинца.

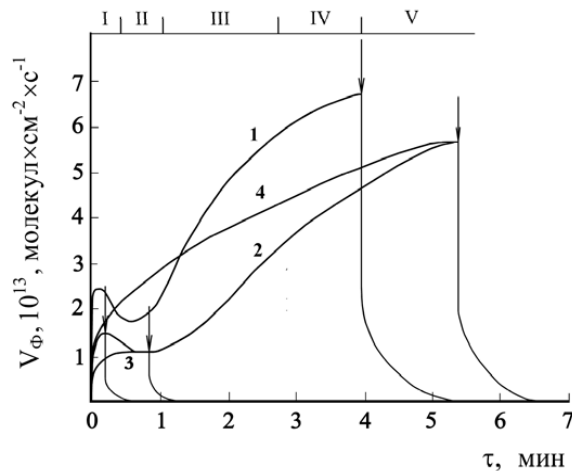
## Объекты и методы исследования

Азид свинца (марки Ам) —  $PbN_6(AM)$  синтезирован методом двухструйной кристаллизации медленным (в течение 60 мин) сливанием «струи в струю» водных 0,2н растворов дважды перекристаллизованного технического азид натрия и нитрата свинца (квалификации х.ч.) при pH 3. Образцы для исследований готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок азид свинца и оксида меди (I) с последующей сушкой и прессованием при давлении  $4 \cdot 10^3$  кгс/см<sup>2</sup> таблеток диаметром 1 см. Кроме того, оксид меди (I) наносили методом термического испарения при давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  Па, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М, на освещаемую поверхность таблеток  $PbN_6(AM)$ . При сопоставлении результатов и построении кривых спектрального распределения скорости фотолиза ( $V_\phi$ ), фототока ( $i_\phi$ ) и фото-ЭДС ( $U_\phi$ ) пропускание света через  $Cu_2O$  учитывалось. Измерения  $V_\phi$ ,  $i_\phi$  и  $U_\phi$  образцов осуществляли при давлении  $\sim 10^{-5}$  Па. В качестве датчика при измерении  $V_\phi$  использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИП-

ДО-1, настроенного на частоту регистрации молекулярного азота [13]. Измерения  $i_\phi$  и  $U_\phi$  проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 [12]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении  $\sim 10^{-4}$  Па, используя устройство [14], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 и при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Spectord-M40 с приставкой на отражение  $8^\circ/d$  [15]. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра использовали монохроматоры МДР-2 и SPM-2, светофильтры. Актинометрию источников света проводили при помощи радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов между  $PbN_6(Am)$ ,  $Cu_2O$  и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [9]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза  $PbN_6(Am)$  и  $PbN_6(Am)-Cu_2O$  изучали с помощью метода угольных реплик с извлечением на просвечивающем микроскопе УЭМВ-1000.

### Результаты и обсуждение

В результате сопоставления кинетических кривых  $V_\phi$  (рис. 1), измеренных при воздействии на образцы  $PbN_6(Am)$  и  $PbN_6(Am)-Cu_2O$  света из области собственного поглощения азидов свинца, было установлено, что создание систем, наряду с уменьшением добавкой  $Cu_2O$   $V_\phi$   $PbN_6(Am)$ , не приводит к изменению формы кинетических кривых.



**Рис. 1.** Кинетические кривые скорости фотолиза  $PbN_6(Am)$  (1), систем  $PbN_6(Am)-Cu_2O$  (2–4) до (1,2) и после прерывания света для систем  $PbN_6(Am)-Cu_2O$  на II (3), IV (4) участках.  $I=2 \cdot 10^{15}$  квант  $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ,  $\lambda=365$  нм. Стрелками обозначены моменты прерывания света

В полях интенсивного облучения ( $I > 1 \cdot 10^{14}$  квант  $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ) систем  $PbN_6(Am)-Cu_2O$  проявляются характерные для индивидуального азидов свинца [13] участки: I – нестационарный, II – стационарный, III – возрастания, IV – насыщения. Снижение интенсивности падающего света ( $I < 1 \cdot 10^{14}$  квант  $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ) приводит к уменьшению  $V_\phi$ , а также к увеличению продолжительности участков

кинетических кривых  $V_\phi$ . При больших концентрациях добавок (более 30 %) имеет место затемнение (экранирование) части поверхности азидов свинца. Продолжительное (более одного месяца) хранение исследуемых систем в «атмосферных» условиях, предварительные тепловая и световая обработки, а также обработка азидов свинца (до создания систем) в восстановительной среде уменьшают (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетических кривых  $V_\phi$ . В качестве примера на рис. 1 (кривые 2–4) приведены результаты исследований влияния предварительной обработки образцов  $PbN_6(Am)-Cu_2O$  светом из области собственного поглощения азидов свинца. Видно (рис. 1, кривая 3), что повторное (после прерывания света на II участке) облучение образцов не приводит к заметному изменению значений  $V_\phi$  на II, III и IV участках кинетических кривых  $V_\phi$ . После предварительной световой обработки образцов до IV участка  $V_\phi$  монотонно возрастает до постоянного значения и соответствует значениям  $V_\phi$  на участке IV не обработанных светом образцов (рис. 1, кривая 4). Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению  $V_\phi$ . В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое уменьшение  $V_\phi$  связано с затемнением поверхности образцов металлом (продуктом фотолиза) и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных системой квантов света [13]. Последующая обработка предварительно экспонированных систем в окислительной среде, хранение в «атмосферных» условиях и при давлении  $1 \cdot 10^{-1}$  Па в течение одного месяца приводит к частичному восстановлению формы кинетических кривых  $V_\phi$ .

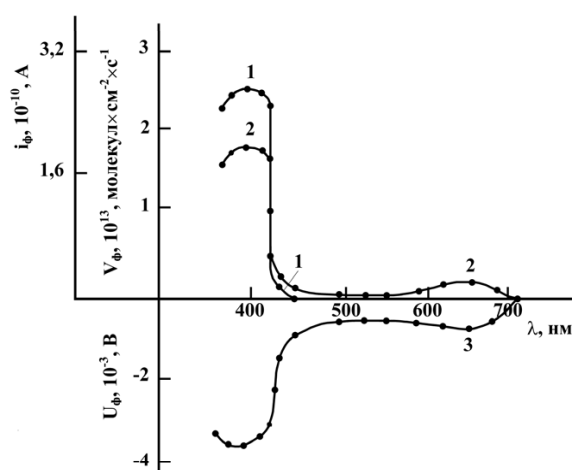
После прекращения экспонирования образцов на разных участках кинетических кривых  $V_\phi$  наблюдается участок (V) постгазовыделения (рис. 1). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков – «быстрого» и «медленного». С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность постгазовыделения возрастает за счет увеличения временного интервала «медленной» составляющей, а с понижением температуры участок постгазовыделения сокращается за счет уменьшения временного интервала «медленной» составляющей. Установлено, что при 293 К анаморфозы постгазовыделения для  $PbN_6(Am)-Cu_2O$ , построенные в координатах  $\ln C_{N_2} = f(\tau)$ , независимо от времени предварительного экспонирования, интенсивности падающего света – линейны. В табл. 1 приведены константы скорости ( $k$ ) процесса ответственного за постгазовыделение рассчитанные по кинетическим кривым после прерывания освещения на I, II и IV участках кинетической кривой  $V_\phi$  исследуемых образцов.

На рис. 2 приведены спектральные распределения  $V_\phi$  систем  $PbN_6(Am)-Cu_2O$  при облучении их светом равной интенсивности при 293 К, построенные по стационарным участкам (II) кинетических кривых  $V_\phi$ . Видно, что создание систем

$\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$ , наряду с уменьшением  $V_\phi$  в собственной области поглощения  $\text{PbN}_6(\text{Am})$ , приводит к появлению заметного фоторазложения в длинноволновой области спектра, соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения добавкой  $\text{Cu}_2\text{O}$   $V_\phi$   $\text{PbN}_6(\text{Am})$  был выполнен комплекс измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ),  $i_\phi$  и  $U_\phi$ . В результате измерений ВАХ в диапазоне внешних напряжений  $-3...+3$  В было установлено, что эффект «выпрямления» отсутствует. В спектральных областях, отвечающих областям поглощения и фотоэлектрической чувствительности контактирующих партнеров, были обнаружены заметные  $i_\phi$  и  $U_\phi$  (рис. 2). Видно, что кривые спектрального распределения  $U_\phi$ ,  $V_\phi$  и  $i_\phi$  коррелируют, а знак  $U_\phi$  отрицательный со стороны  $\text{PbN}_6(\text{Am})$ .

**Таблица 1.** Константы скорости ( $k$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) процесса ответственного за постгазовыделение (участок V) после прерывания света на I, II и IV участках кинетической кривой  $V_\phi$

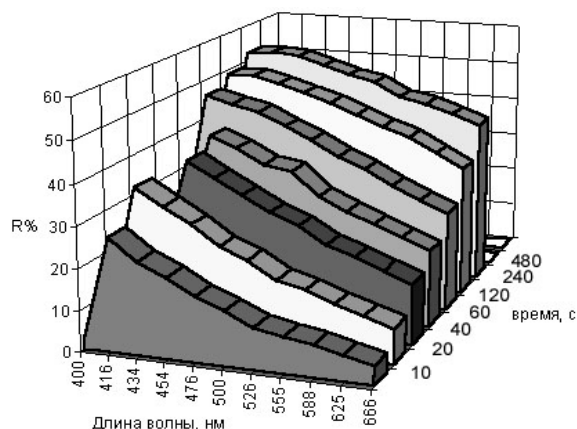
Образец	I	II	IV
$\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$	$(4,40 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(4,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(2,40 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$



**Рис. 2.** Спектральные распределения скорости фотолитиза (1, 2), фототока (1, 2) и фото-ЭДС (3)  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  (1), систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  (2,3).  $I=3,17 \cdot 10^{15}$  квант· $\text{см}^{-2}$ · $\text{с}^{-1}$

Закономерности формирования твёрдофазного продукта фотолитиза систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  изучали путем измерения ДО образцов до, в процессе и после обработки их светом из области собственного поглощения азидов свинца в интервале интенсивностей падающего света  $7,95 \cdot 10^{14}...5,56 \cdot 10^{15}$  квант· $\text{см}^{-2}$ · $\text{с}^{-1}$ . Длинноволновый край ДО  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  [13] и  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  составляет  $\lambda=400$  нм (рис. 3). При времени облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых  $V_\phi$  наряду с уменьшением ДО в диапазоне  $400...800$  нм на спектральных кривых ДО появляется максимум при  $\lambda \approx 400...450$  нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки (до участка IV) приводит к уширению полосы и смещению максимума в длинноволно-

вую область спектра. Хранение облученных образцов в течение 24 ч при 293 К и  $P=101,3$  кПа приводит к частичному восстановлению ДО образцов в области  $\lambda \geq 400$  нм. Были сопоставлены кинетические кривые зависимостей изменения концентрации фотолитического металла ( $C_{\text{Me}}$ ), рассчитанные по результатам измерений  $V_\phi$  при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей ( $S$ ), соответствующих изменению ДО систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  в процессе облучения. Установленное совпадение зависимостей, а также результаты представленные в [13] свидетельствуют о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  обусловлены образованием свинца (продукта фотолитиза азидов свинца). Причем, твердофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолитиза систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  образуются в стехиометрическом соотношении, в основном на поверхности образцов. В табл. 2 приведены константы  $V_\phi$   $\text{PbN}_6(\text{Am})$  и систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cd}$ , оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей  $\ln S=f(t)$ ,  $\ln C_{\text{Me}}=f(t)$ . Из табл. 2 следует, что константы  $V_\phi$  азидов свинца и систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cd}$  практически совпадают.



**Рис. 3.** Изменение отражательной способности систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  в зависимости от времени облучения светом: 1) 10, 2) 20, 3) 40, 4) 60, 5) 120, 6) 240, 7) 480 с.  $\lambda=365$  нм,  $I=3,17 \cdot 10^{15}$  квант· $\text{см}^{-2}$ · $\text{с}^{-1}$

**Таблица 2.** Константы скорости фотолитиза, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолитиза ( $k_{\text{ф}}$ ) и спектрам диффузного отражения ( $k_{\text{до}}$ ),  $I=3,17 \cdot 10^{15}$  квант· $\text{см}^{-2}$ · $\text{с}^{-1}$

Образец	$k_{\text{ф}}$ , $\text{с}^{-1}$	$k_{\text{до}}$ , $\text{с}^{-1}$
$\text{PbN}_6(\text{Am})$	$(5,90 \pm 0,47) \cdot 10^{-2}$	$(5,80 \pm 0,48) \cdot 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$	$(5,80 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$	$(5,30 \pm 0,48) \cdot 10^{-2}$

Представленные в настоящей работе и ранее [4–10] результаты свидетельствуют о контактной, фотоэлектрической природе наблюдаемых эффектов изменения добавкой  $\text{Cu}_2\text{O}$   $V_\phi$  азидов свинца в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из установленных экспериментальных фактов:

- корреляции кривых спектрального распределения  $V_\phi$ ,  $i_\phi$  и  $U_\phi$ ;

- корреляции кривых спектрального распределения  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  со спектрами поглощения и кривыми спектрального распределения  $i_{\phi}$   $\text{PbN}_6(\text{Am})$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;
- формирование  $U_{\phi}$  прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на контакте при освещении.

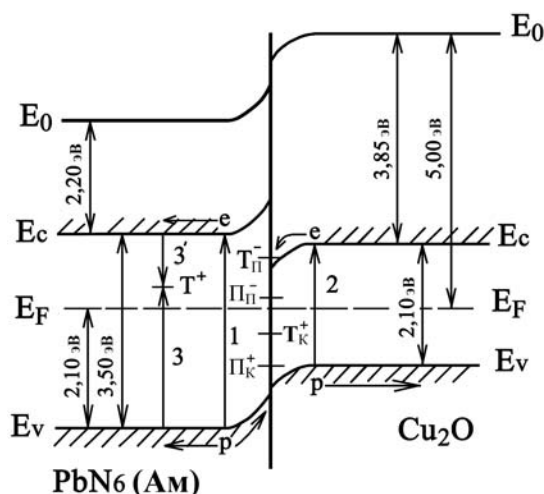
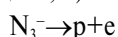
Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в системах  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля электрон – дырочных пар, генерированных светом в области пространственного заряда (ОПЗ) контактирующих партнеров, которое приводит к тому, что добавка  $\text{Cu}_2\text{O}$  может проявить себя донором или акцептором неравновесных носителей заряда по отношению к азиду свинца. Согласно соотношениям термоэлектронных работ выхода контактирующих партнеров (табл. 3) [9], следовало ожидать эффектов «выпрямления» на ВАХ, а также одинакового по всему спектру, но различного (в зависимости от условий проведения эксперимента) знака  $U_{\phi}$ .

**Таблица 3.** Контактная разность потенциалов (В) между  $\text{PbN}_6(\text{Am})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и относительным платиновым электродом при 293 К

Препарат	$P=1\cdot 10^5$ Па	$P=1\cdot 10^{-5}$ Па
$\text{PbN}_6(\text{Am})$	+0,28	+0,46
$\text{Cu}_2\text{O}$	+0,31	+0,20

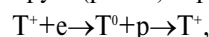
Однако, как показали исследования, независимо от соотношений термоэлектронных работ выхода контактирующих партнеров на ВАХ отсутствуют заметные эффекты «выпрямления», а знак  $U_{\phi}$  со стороны  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  измеренный в атмосферных условиях и в вакууме для систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  – отрицательный (рис. 2). Отмеченные факты, а также результаты измерений контактной разности потенциалов (табл. 3) [9], конденсаторной фото-ЭДС [11],  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})$ –металл (продукт фотолиза) [13] свидетельствуют о значительной концентрации и решающей роли собственных поверхностных электронных состояний ( $T_{\Pi}^-$ ,  $T_K^+$ ) у азиды свинца и поверхностных электронных состояний контакта ( $\Pi_{\Pi}^-$ ,  $\Pi_K^+$ ) азиды свинца с оксидом меди (1) в процессах перераспределения носителей заряда на контактах в темноте и при их облучении. При создании контактов  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  с  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит процесс обмена равновесными носителями зарядов до тех пор, пока в системах не установится термодинамическое равновесие. Характер приповерхностных изгибов зон у  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  и контактирующего с ним  $\text{Cu}_2\text{O}$ , определяющий вид донорно-акцепторных воздействий полупроводника на фотолиз  $\text{PbN}_6(\text{Am})$ , приведен на рис. 4.

При воздействии на системы  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  света из области собственного поглощения азиды свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца и полупроводнике (рис. 4, переходы 1, 2).



**Рис. 4.** Диаграмма энергетических зон системы  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$ .  $E_v$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_c$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_f$  – уровень Ферми,  $E_0$  – уровень вакуума,  $T^+$  – центр рекомбинации

Так как квантовый выход фотолиза систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  при экспозиции  $\tau \leq 60$  с 0,002...0,010, то часть генерированных носителей заряда рекомбинирует (рис. 4, переходы 3)

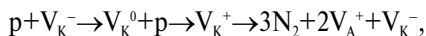


где  $T^+$  – центр рекомбинации. Генерируемые в ОПЗ азиды свинца и оксида меди (1) пары неравновесных носителей заряда перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия работ выхода контактирующих партнеров (табл. 3), наличия  $T_{\Pi}^-$ ,  $T_K^+$  и  $\Pi_{\Pi}^-$ ,  $\Pi_K^+$ . Неравновесные дырки из валентной зоны азиды свинца и неравновесные электроны из зоны проводимости  $\text{Cu}_2\text{O}$  переходят на уровни  $\Pi_{\Pi}^-$ ,  $T_K^+$ .

Осевшие на уровнях  $\Pi_{\Pi}^-$ ,  $\Pi_K^+$  электроны и дырки могут рекомбинировать или обмениваться с близлежащими зонами полупроводника и азиды свинца.

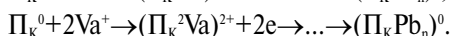
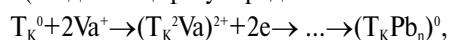
При экспонировании систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  светом из области поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеет место интенсивная генерация электрон – дырочных пар в полупроводнике (рис. 4, переход 2). Генерированные в ОПЗ  $\text{Cu}_2\text{O}$  неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом электронов из зоны проводимости полупроводника на уровни  $T_{\Pi}^-$ ,  $T_K^+$  и  $\Pi_{\Pi}^-$ ,  $\Pi_K^+$ . Реализуемый знак  $U_{\phi}$  (рис. 2) со стороны азиды свинца для систем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  свидетельствует о возможности осуществления рассматриваемых переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию  $U_{\phi}$  (и смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров) имеют место потоки равновесных носителей заряда. В итоге, концентрация дырок в ОПЗ азиды свинца (в контакте с  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде. Результирующее изменение концентрации дырок в ОПЗ азиды свинца приведет к соответ-

ствующему понижению  $i_{\phi}$  и  $V_{\phi}$  в собственной области поглощения азидов (рис. 1, 2) и появлению  $i_{\phi}$  и фотолита в длинноволновой области спектра (рис. 2), соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности  $\text{Cu}_2\text{O}$ , по принимаемым для фотолита азидов тяжелых металлов реакциям образования азота:

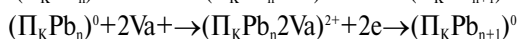
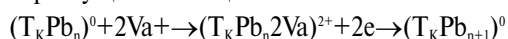


где  $V_K^-$  и  $V_A^+$  – катионная и анионная вакансии.

Мы полагаем, что  $T_{\Pi}^-$ ,  $T_K^+$  азидов свинца и  $\Pi_{\Pi}^-$ ,  $\Pi_K^+$  являются центрами формирования фотолитического металла с участием подвижных анионных вакансий (азид свинца разупорядочен по Шоттки [16])



Наблюдаемое уменьшение  $V_{\phi}$  на начальном участке кинетической кривой в процессе и после предварительного экспонирования образцов (рис. 1) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы азид свинца – свинец (продукт фотолита) [13]. При воздействии на них света из области собственного поглощения азидов свинца генерированные в ОПЗ азидов свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азидов свинца и фотолитического свинца, с переходом неравновесных дырок валентной зоны  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  в свинец. Одновременно имеет место фотоэмиссия электронов из свинца в зону проводимости азидов свинца. Эти процессы могут стимулировать диффузию анионных вакансий к растущим частицам



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенситизированный фотоэффект. – М.: Наука, 1980. – 384 с.
- Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярун О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
- Robbilar J.J. Possible use of certain metallic azides for the development of dry photographic process // J. Photog. Science. – 1971. – V. 19. – P. 25–37.
- Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолит гетеросистем  $\text{AgN}_3(\text{A})$  – металл // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 8. – С. 22–25.
- Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Кинетика фотолита гетеросистем азидов серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди (I) // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 5. – С. 927–933.
- Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолит гетеросистем азидов таллия – металл // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 12. – С. 15–22.

Мы полагаем, что при фотолите гетеросистем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  (также как и для  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  [13]) имеет место увеличение не только размеров, но и числа частиц фотолитического свинца [12]. В итоге будут расти концентрация дырок в ОПЗ азидов свинца и  $V_{\phi}$  (рис. 1, участок III). В процессе фотолита граница раздела контактов  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  покрывается слоем фотолитического свинца и при больших степенях превращения фотохимические процессы в системах  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  будут в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе азид – свинец (продукт фотолита) – полупроводник. Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического свинца оценили время, в течение которого подвижная анионная вакансия нейтрализует электрон или диффундирует к нейтральному центру. Время релаксации по механизму дрейфа равно максвелловскому времени релаксации [17]

$$\tau_i = \varepsilon / 4\pi\sigma,$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon_{\text{PbN}_6} = 6$ ),  $\sigma$  – удельная проводимость при 293 К ( $\sigma_{\text{PbN}_6} \approx 1 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ),  $\tau_i = 0,4$  с. Константа скорости фотолита при этом составит  $k^1 = 2,5 \text{ с}^{-1}$ .

Время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [17]

$$\tau_d = e^2 / \sigma k_b a T,$$

где  $e$  – заряд электрона;  $a$  – постоянная решетки ( $a_{\text{PbN}_6} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ см}$ );  $T = 293 \text{ К}$ ,  $k_b$  – постоянная Больцмана. При 293 К  $\tau_d = 80$  с. Константа скорости фотолита ( $k^1$ ) при этом составляет  $k^1 \approx 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолита (табл. 2) с  $k^1$  дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолита  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cu}_2\text{O}$  является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

- Власов А.П., Суровой Э.П. Фотоэлектрическая чувствительность гетеросистем азидов таллия – алюминий в поле излучения // Журнал физической химии. – 1991. – Т. 65. – № 6. – С. 1465–1469.
- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолит гетеросистем «азид свинца – кадмий» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 95–99.
- Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Контактная разность потенциалов для азидов свинца, серебра и таллия // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 79–83.
- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолит систем «азид свинца – теллурид кадмия» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 85–88.
- Гаврищенко Ю.В. Фотолит азидов тяжелых металлов и оптическая сенситизация этого процесса органическими красителями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1969. – 20 с.
- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолита гетеросистем азидов свинца – металл // Материаловедение. – 2002. – № 9. – С. 27–33.

13. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Исследование кинетических закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азид свинца // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 93–97.
14. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суровой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
15. Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид серебра – оксид меди (I) // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 5. – С. 19–27.
16. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т. Влияние добавок  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  на термическое разложение, электропроводность и фотопроводимость азид свинца // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1967. – № 11. – С. 1191–1194.
17. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 399 с.

УДК 542.883

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В.В. Козик, О.В. Лисеенко, Л.Ф. Иконникова, Л.П. Борило

Томский государственный университет  
E-mail: borilo@mail.ru

*Получены тонкие пленки и порошки системы  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$  по золь-гель технологии. Исследованы физико-химические свойства синтезированных пленок: адгезия, электрическое сопротивление, толщина, показатель преломления и кислотно-основные свойства поверхности порошков. Построены диаграммы состояния «состав – показатель преломления, кислотность поверхности».*

Исследование и регулирование физико-химических свойств поверхности твердых веществ полученных золь-гель методом, а также изучение глубины и направления процессов, протекающих с участием формирующейся твердой фазы, является важной задачей прикладной химии. Прочность закрепления пленок на поверхности, оптические и электрофизические свойства пленок определяют возможность их практического использования. Кислотно-основные свойства являются универсальным физико-химическим критерием поверхности твердого тела, который зависит от химической природы вещества, способа его получения, химического состава системы и количества примесей на поверхности, поэтому для тонких пленок изучение этих характеристик также является актуальной задачей. В связи с этим в работе изучались данные свойства тонких пленок и дисперсных порошков системы  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ , полученных золь-гель методом.

### Экспериментальная часть

Образцы системы  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$  при содержании  $\text{La}_2\text{O}_3$  от 0 до 100 мол. % получали по золь-гель технологии из пленкообразующих растворов [1]. Пленкообразующие растворы готовили путем растворения  $\text{TaCl}_5$  и  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в осушенном этиловом спирте. Пленки получали на центрифуге MPW-340 со скоростью вращения 2500 об/мин. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний марки КЭФ-10. Термическую обработку пленок после предварительной сушки при 333 К проводили в муфельной печи при температуре 873 К. Состав пленок и порошков определяли на

дифрактометре ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1,5418$  нм); Ni-фильтр. Адгезию пленок к подложке измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Показатель преломления и толщину оксидных пленок исследовали на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Электрофизические свойства пленок (поверхностное сопротивление) изучали на тераомметре Е6-13А в атмосфере воздуха и температурном интервале 293...673 К (прижимные Pt-контакты). Для изучения морфологии поверхности полученных пленок в работе был использован растровый электронный микроскоп SEM-515 (ускоряющее напряжение 30 кВ). Параллельно готовили образцы дисперсных порошков исследуемой системы  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ , для которых были изучены кислотно-основные свойства поверхности, по значению pH водных суспензий ( $\text{pH}_{\text{исходной воды}} = 7,0$ ) через 2 ч контакта в системе «твердое тело – вода» ( $\text{pH}_{\text{сusp. 2 ч.}}$ ) [2]. Установление  $\text{pH}_{\text{сusp}}$  фиксировали на иономере универсальном «ЭВ-74» со стеклянными электродами.

### Результаты и обсуждение

Поверхностное сопротивление полученных пленок имеет величину  $10^{11} \dots 10^{13}$  Ом·см. Пленки имеют приблизительно одинаковую толщину по всей поверхности подложки 50...40 нм. Высокие значения величины адгезии 8,5...7,8 МПа свидетельствуют о хорошем сцеплении пленок системы  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$  с подложкой. Это в свою очередь подтверждает возникновение химической связи между оксидными пленками и кремниевыми подложками, имеющими тонкий поверхностный слой диоксида кремния. Микроскопические исследования пленок системы  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$  показывают, что